

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-247587

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/04

H05B 33/10

H05B 33/26

(21)Application number : 09-061766

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 28.02.1997

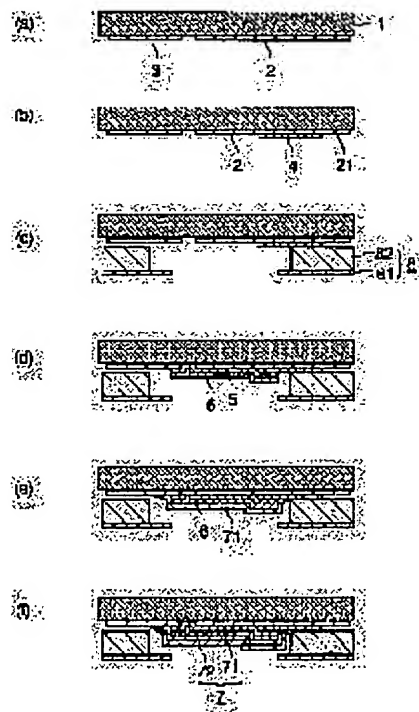
(72)Inventor : ONIZUKA OSAMU
KODAMA MITSUFUMI
EBISAWA AKIRA
SUZUKI MITSUNARI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DISPLAY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a long-life and inexpensive organic EL display which has a positive electrode, an organic functional layer containing a luminescent layer, and a negative electrode on its board surface, and provide a method in which the negative electrode and a terminal electrode are certainly connected each other without exchanging masks during forming the organic functional layer and the negative electrode sequentially.

SOLUTION: A protection layer 7 which consists of a conductive inorganic material layer 71 and an organic protection layer 72 is placed on a negative electrode 6. The organic protection layer 72 is formed using carbon fluoride polymer which contains chloride by a vacuum deposition method or a spatter method. The conductive inorganic material layer 71 is made of conductive inorganic material such as Al or TiN. By forming the conductive inorganic material layer 71 in a method which provides well step-coating property than the method used for forming an organic functional layer 5, the conductive inorganic material layer 71 contacts with at least part of a terminal electrode 3, and the negative electrode 6 is connected with the terminal electrode 3 electrically.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-247587

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) IntCl.⁸

識別記号

F I

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

33/10

33/10

33/26

33/26

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願平9-61766

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月28日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 鬼塚 理

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 小玉 光文

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 海老沢 晃

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

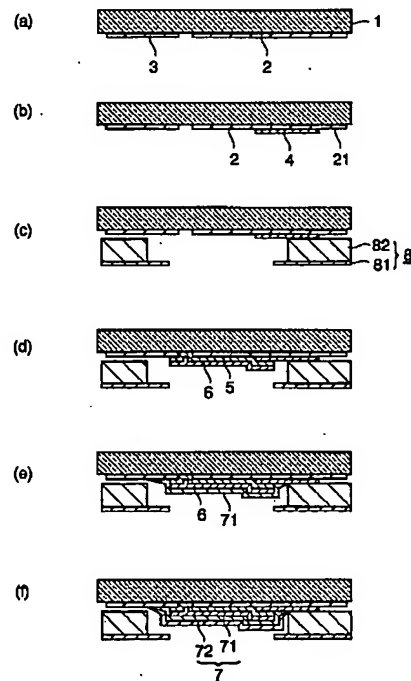
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示装置およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基板1表面に、陽極2、発光層を含む有機機能層5および陰極6を有する有機EL表示装置において、長寿命化と低コスト化とを達成する。また、有機機能層5と陰極6とを続けて形成する際に、マスク8を交換することなしに、陰極6と端子電極3とを確実に接続する方法を提供する。

【解決手段】 陰極6上に、導電性無機材料層71と有機保護層72とからなる保護層7を設ける。有機保護層は、塩素を含むフッ化炭素重合体を用いて真空蒸着法またはスパッタ法により形成する。導電性無機材料層は、AlやTiN等の無機導電性材料から構成する。導電性無機材料層71を、有機機能層5形成に用いた方法よりも段差被覆性の良好な方法により形成することにより、導電性無機材料層71が端子電極3の少なくとも一部と接触する状態とし、陰極6と端子電極3とを電氣的に接続する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板表面に、発光部積層体を有し、この発光部積層体が、陽極と、発光層を含む有機機能層と、陰極と、保護層とをこの順で有し、この保護層が、導電性無機材料層とこの上に形成された有機保護層とを含み、前記有機保護層が、塩素を含むフッ化炭素重合体から選択された少なくとも1種の重合体を蒸着源とする真空蒸着法により形成されたものであるか、前記少なくとも1種の重合体をターゲットとするスパッタ法により形成されたものである有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項2】 前記導電性無機材料層が、Ag、Al、Au、Cr、Mo、Pt、TiおよびWのいずれかから構成されているか、Cu、Mo、Sc、SiおよびWの少なくとも1種とAlとの合金から構成されているか、TiN、ZnO、SnO₂またはIn₂O₃から構成されている請求項1の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項3】 前記陰極が、仕事関数4eV以下の金属から構成されている請求項1または2の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項4】 基板表面に、端子電極を有し、前記導電性無機材料層が、端子電極の少なくとも一部と接触する配線層であり、前記導電性無機材料層の端部の勾配が、少なくとも端子電極付近で0.1以下である請求項1～3のいずれかの有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかの有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造する方法であって、陽極および端子電極を形成した後、層形成領域を制限するための遮蔽部とこれに囲まれた開口とを有するマスクに、基板をその表面側が対向するように設置し、次いで、有機機能層と陰極とを形成し、続いて、有機機能層形成に用いた方法よりも段差被覆性の良好な方法により導電性無機材料層を形成することにより、導電性無機材料層が端子電極の少なくとも一部と接触した状態とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【請求項6】 マスクの遮蔽部が空間を介して端子電極の少なくとも一部を覆うように、基板をマスクに設置する請求項5の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【請求項7】 有機機能層を真空蒸着法により形成し、導電性無機材料層をスパッタ法により形成する請求項5または6の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディスプレイや光源などに利用される有機エレクトロルミネッセンス（E

L）表示装置と、その製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】 有機EL素子は、ガラス等からなる基板上に、陽極と、発光層を含む有機機能層と、陰極とを積層した基本構成を有する素子である。

【0003】 有機EL素子を用いた表示デバイスは、現在主流のフラットパネルディスプレイである液晶ディスプレイに対し、以下のような優位性を持つ。

【0004】 1) 自発光であるために視野角が広いこと
2) 2～3ミリの薄さのディスプレイが容易に製造可能であること

3) 偏光板を使わないことから発光色が自然であること
4) 明暗のダイナミックレンジが広いため、表示が鮮明で生々しいこと

5) 広い温度範囲で動作すること

6) 応答速度が液晶より3桁以上速いため容易に動画表示が可能であること

7) 10V前後の電圧で数100～1000cd/cm²程度の極めて高い輝度が得られること

【0005】 有機EL表示装置の陰極として用いられる金属材料としては、発光層へ電子を多く注入できるものが有効であると考えられている。換言すれば、仕事関数の小さい材料ほど陰極に適している。仕事関数の小さい材料としては種々のものがある。仕事関数の最も低い金属はアルカリ金属であるが、アルカリ金属は空气中で不安定であるため、有機EL表示装置の陰極に用いることは困難である。このため、EL表示装置の陰極材料としては、アルカリ金属以外の低仕事関数材料が提案されている。具体的には、例えば特開平2-15595号公報に記載されているようなAg・Mg、In・Mg等の合金があり、また、仕事関数の低いアルカリ金属やアルカリ土類金属と仕事関数の高い金属とを組み合わせたAlCa、AlLi等の合金も知られている。

【0006】 しかし、仕事関数の低い金属は極めて酸化されやすいため、EL表示装置に適用する場合には封止を十分に行うことが必要である。このため、ガラス封止だけでは不十分である。また、発光層構成材料も水分や酸素等により特性劣化を生じやすいので、十分な保護が必要である。

【0007】 有機EL表示装置を水分や酸素の侵入から保護する保護層としては、フッ素系高分子薄膜が知られている。フッ素系高分子薄膜は撥水性が高く、ピンホールがほとんどないため、陰極や発光層の保護には極めて有効である。フッ素系高分子のうちポリテトラフルオロエチレンは、水分や酸素の遮断効果は極めて優れているが蒸着やスパッタの際にガス化してしまうため、これらの方法では薄膜化が実質的に不可能である。このため、有機EL表示装置の保護層材料として、ポリテトラフルオロエチレン以外のフッ素系有機化合物を用いることが提案されている。

【0008】例えば特開平4-233192号公報には、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体からなる1層または複層構造のフッ素系高分子薄膜により被覆されている有機エレクトロルミネッセンスデバイスが記載されている。

【0009】また、特開平4-355096号公報には、環状構造を有する含フッ素共重合体からなる層または複層構造のフッ素系高分子薄膜により被覆されている有機エレクトロルミネッセンスデバイスが記載されている。

【0010】また、特開平4-206386号公報には、クロロトリフルオロエチレン単独重合体、ジクロロジフルオロエチレン単独重合体およびクロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体の少なくとも1種の重合体を蒸着源とする蒸着法により形成されたフッ素系高分子薄膜により被覆されている有機エレクトロルミネッセンスデバイスが記載されている。

【0011】しかし、フッ素系高分子薄膜を保護層として用いる従来のELデバイスには以下に説明するように問題がある。

【0012】特開平4-233192号公報では、テトラフルオロエチレンと他のモノマーとの共重合体を用いているが、前記他のモノマーとして具体的に挙げられているのは、環状構造を有する特定の化合物、特に含フッ素化合物であり、この他のモノマーは、前記環状構造を有する化合物に加えて用いてもよい旨の記載があるだけである。前記環状構造を有する特定の化合物を用いた共重合体は、他のフッ素系高分子物質に比べ2桁程度価格が高い。

【0013】特開平4-355096号公報に記載された環状構造を有する含フッ素共重合体は、上記特開平4-233192号公報記載の共重合体と同様に高価であり、コストアップが著しくなる。

【0014】特開平4-206386号公報に記載された塩素を含むフッ素系高分子物質は、蒸着法やスパッタ法において十分な成膜速度が得られ、価格も適当であるが、EL特性を低下させるという問題がある。具体的には、本発明者らの実験によれば、塩素を含むフッ素系高分子薄膜を陰極に接して形成すると、初期輝度が10%以上低下し、また、駆動電圧が1V以上高くなってしまふ。しかも、塩素を含むフッ素系高分子薄膜を形成した後、同一の真空槽内で続いて他のEL表示装置の発光層や陰極を形成した場合、そのEL表示装置では初期輝度がさらに低くなり、駆動電圧はさらに上昇してしまう。この特性劣化は、蒸着またはスパッタの際に塩素を含むフッ素系高分子がガス化し、これが真空槽内に残存するために生じると考えられる。

【0015】ところで、有機EL素子を表示デバイスに

適用する場合には、有機機能層や陰極を酸素や水分などから保護するためにガラス板等で封止し、かつ外部回路と接続するための端子電極を封止手段の外側に設け、陰極と端子電極とを接続する構成とするのが一般的である。

【0016】陰極を封止手段の外部に引き出すためには、通常、いわゆるマスク成膜と呼ばれる方法を用いる。マスク成膜とは、膜形成領域を制限するための遮蔽部を有するマスクを基板または装置に設置して成膜を行うことにより、基板上の所望の領域に膜を形成する方法である。

【0017】この方法を用いると、次のような手順で陰極と端子電極とを接続することができる。まず、有機機能層形成領域に対応する開口を有するマスクを用いて基板に有機機能層を形成する。このとき、端子電極の少なくとも一部がマスクの遮蔽部に覆われるようにする。この後、陰極を形成する前までに、陰極形成領域に対応する開口、すなわち有機機能層形成に用いたマスクよりも大きな開口を有するマスクへの交換を行い、陰極を形成する。これにより、有機機能層形成領域を越えて陰極が形成され、陰極と端子電極とを接続することができる。

【0018】しかし、有機機能層形成後にマスクを付け替える方法には、次のような問題がある。

【0019】マスクの付け替えは、通常は人手で行うため、大気中で行うことになる。例えば、有機機能層を形成した後に、いったん大気中に戻してマスクの付け替えを行い、再び真空成膜装置に戻して陰極を形成する。この方法では、大気中に曝露された有機機能層表面に水分が吸着したり層中に取り込まれたりするために、陰極と有機機能層との界面の密着性が劣化したり、電気的な接続性が悪くなって発光させるときの駆動電圧が高くなったりするという問題がある上に、発光面の縁や発光面中に非発光領域が増加するという欠陥、いわゆるダークスポットが発生してしまう。また、塵埃が有機機能層上に乗りやすく、そこからやはりダークスポットが発生することも大きな欠点であった。

【0020】真空を破らなくてもすむようにロボット等を用いてマスクの付け替えをすることも不可能ではないが、真空中における位置あわせ機構が非常に大掛かりになり、成膜装置が高価なものになってしまう。また、こうした位置あわせ機構を用いない場合は、位置ずれが起こるために広いマージンを設ける必要がある。このため、表示装置使用者からみて発光しない部分であり、いわば不必要といえる領域が大きいのになってしまう。さらに、1枚の基板上に多数の表示装置を作り込む場合、広いマージンを設けることは取り数が減ることに直接繋がるため、1表示装置あたりの製造コストが高くなってしまふ。

【0021】さらにほかの方法として、マスクを装置側に設置する方法があるが、やはり広いマージンを必要と

することや、多数回の成膜にわたってマスクを使用するために塵埃の発生が非常に多く、歩留まりを落とす要因となっていた。歩留まり向上のためには常に清浄度の高いマスクを使用すること、すなわち、マスクを装置側に設置せずに基板と共に交換する方法が望ましいといえる。

【0022】前述したように、有機EL表示装置の陰極は仕事関数が小さい金属を含むため、水分、酸素などにより劣化や腐食を生じやすい。このため、端子電極と陰極とを接続するために陰極自体を配線層として用いると、陰極の劣化が生じやすい。したがって、陰極上に、これよりも安定な金属からなる導電層を設け、陰極とこの導電層との積層体、またはこの導電層だけを配線層として利用することが好ましい。陰極は、ワイヤーボンディングやヒートシールコネクタやFPC(Flexible Print Circuit)の圧着などの方法を用いて外部回路と接続したい場合があるが、こうした方法では陰極の端子電極との接続部に機械的な強度や耐熱性が要求される場合がほとんどである。陰極を、腐食しやすい陰極と安定な導電層との積層構造とする場合には、導電層に傷が付いて陰極が露出すると腐食しやすくなるため、端子電極まで延びる配線部分は、安定な導電層だけから形成することが望ましい。

【0023】上記したマスク成膜を利用して陰極上に上記導電層を形成する場合、有機機能層および陰極を酸素や水分から保護するために、以下の方法で各層を形成することが好ましい。この方法では、まず、マスクを設置し、有機機能層と、陰極と、安定な導電層とを連続して形成する。次いで、真空を破って開口の大きなマスクへの交換を行い、再び真空にして安定な導電層をさらに積層する。この方法では、最上層の導電層だけが端子電極と接続されることになり、また、有機機能層および陰極のいずれも大気に直接曝されないため、不良が発生し難くなる。しかし、この方法では、真空を一度大気圧まで戻してから再び真空にする必要があり、また、安定な導電層を2回形成する必要があるため、製造工程が長くなり、コストアップの原因となる。

【0024】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした状況を鑑みてなされたものである。本発明の第1の目的は、基板表面に、陽極、発光層を含む有機機能層および陰極を有する発光部積層体を設けた有機エレクトロルミネッセンス表示装置において、長寿命化と低コスト化とを達成することである。本発明の第2の目的は、第1の目的を達成した上で、製造工程において有機機能層と陰極とを続けて形成する際に、形成領域を制限するためのマスクを交換することなしに、陰極と端子電極とを確実に接続する方法を提供することである。

【0025】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)

～(7)のいずれかの構成により達成される。

(1) 基板表面に、発光部積層体を有し、この発光部積層体が、陽極と、発光層を含む有機機能層と、陰極と、保護層とをこの順で有し、この保護層が、導電性無機材料層とこの上に形成された有機保護層とを含み、前記有機保護層が、塩素を含むフッ化炭素重合体から選択された少なくとも1種の重合体を蒸着源とする真空蒸着法により形成されたものであるか、前記少なくとも1種の重合体をターゲットとするスパッタ法により形成されたものである有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(2) 前記導電性無機材料層が、Ag、Al、Au、Cr、Mo、Pt、TiおよびWのいずれかから構成されているか、Cu、Mo、Sc、SiおよびWの少なくとも1種とAlとの合金から構成されているか、TiN、ZnO、SnO₂またはIn₂O₃から構成されている上記(1)の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(3) 前記陰極が、仕事関数4eV以下の金属から構成されている上記(1)または(2)の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(4) 基板表面に、端子電極を有し、前記導電性無機材料層が、端子電極の少なくとも一部と接触する配線層であり、前記導電性無機材料層の端部の勾配が、少なくとも端子電極付近で0.1以下である上記(1)～

(3)のいずれかの有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(5) 上記(1)～(4)のいずれかの有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造する方法であって、陽極および端子電極を形成した後、層形成領域を制限するための遮蔽部とこれに囲まれた開口とを有するマスクに、基板をその表面側が対向するように設置し、次いで、有機機能層と陰極とを形成し、続いて、有機機能層形成に用いた方法よりも段差被覆性の良好な方法により導電性無機材料層を形成することにより、導電性無機材料層が端子電極の少なくとも一部と接触した状態とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

(6) マスクの遮蔽部が空間を介して端子電極の少なくとも一部を覆うように、基板をマスクに設置する上記(5)の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

(7) 有機機能層を真空蒸着法により形成し、導電性無機材料層をスパッタ法により形成する上記(5)または(6)の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【0026】

【作用および効果】本発明では、仕事関数の低い陰極の上に、まず、導電性無機材料層を設け、この上に塩素を含む有機フッ素化合物からなる有機保護層を設ける。本発明では導電性無機材料層により発光層および陰極を被覆した後、塩素を含む有機保護層を形成するため、従

来、塩素を含む有機フッ素化合物薄膜を形成する際に生じていた初期輝度の低下や駆動電圧の上昇を防ぐことができる。このように、本発明では有機フッ素化合物の中では安価な塩素含有化合物を利用でき、しかもそれによるEL特性の劣化を抑えられるので、寿命が長く、安価で、初期特性も良好な有機EL表示装置が実現する。

【0027】また、導電性無機材料層は、陰極と端子電極とを接続するための配線層として機能させることが可能である。陰極上に配線層だけを設けた場合には、配線層のピンホール等の欠陥により十分な封止効果が得られないが、配線層としての導電性無機材料層上に有機保護層を形成することにより、良好な封止効果が得られる。

【0028】なお、特開平7-211455号公報には、吸水率1%以上の吸水性物質（ポリビニルアルコール等）と吸水率0.1%以下の防湿性物質とからなり、かつ、気相成膜法により形成された保護層を有する有機ELデバイスが記載されている。同公報には、防湿性物質として塩素を含むフッ素系高分子物質が使用可能な旨が記載されており、また、防湿性物質層が吸水性物質層の外側に存在するほうが好ましい旨の記載がある。すなわち、同公報記載の有機ELデバイスは、保護層の外側部分が、本発明における有機保護層に相当する防湿性物質層である。しかし、保護層の内側部分は上記吸湿性物質層であり、本発明とは異なる。同公報の実施例では、吸湿性物質を2nm/秒の蒸着速度で成膜して厚さ5 μ mの吸湿性物質層（PVA層）としているので、成膜に40分間程度を要していることになる。この成膜時間は、本発明における導電性無機材料層の成膜時間の10倍以上であり、生産性の点で問題がある。また、吸湿性物質層は、本発明における導電性無機材料層とは異なり、配線層として利用することはできない。

【0029】本発明において導電性無機材料層を配線層として用いる場合には、以下に説明する手順で導電性無機材料層を形成することが好ましい。

【0030】まず、図3に示すように、陽極2、端子電極3および絶縁層4を形成した後、端子電極3がマスク8の遮蔽部81に覆われるように、マスク8を設置する。このとき遮蔽部81と端子電極3との間に空間を設け、両者が接触しないようにする。

【0031】次いで、有機機能層5を、段差被覆性が比較的悪い方法、すなわち、回り込みの悪い方法（例えば真空蒸着法）により形成する。このとき、遮蔽部81により有機機能層5の形成が制限され、遮蔽部81に覆われていた領域には有機機能層5は形成されない。

【0032】続いて、マスク8を外さずに、陰極6を形成し、続いて、導電性無機材料層71と有機保護層72とからなる保護層7を形成する。保護層7のうち少なくとも導電性無機材料層71は、有機機能層5および陰極6の形成に用いた成膜方法よりも段差被覆性が良好な方法、すなわち、回り込みのよい方法（例えばスパッタ

法）で成膜する。基板1とマスク8との間に空間を設けることで、図3（e）に示すように、回り込みのよい方法で形成された導電性無機材料層71はこの空間の中にも入り込み、有機機能層5を乗り越えて端子電極3に接続されることが可能となる。この方法によれば、有機機能層5を成膜した後にマスク8の交換をすることなしに、陰極6と端子電極3とを導通させることができる。

【0033】この方法では、有機保護層72の形成が完了するまでマスク8を外さず、真空を保ったままとすることが好ましい。

【0034】この方法により、マスクの装着工程を1回減らすことができる。また、前述したように、従来、陰極表面を大気から保護するために、陰極形成後、マスクを交換する前に配線層の一部を形成し、次いで大気中に開放してマスク交換を行った後、再び配線層を積層していたが、本発明法を適用することにより、配線層（導電性無機材料層）の形成工程を2回に分ける必要がなくなる。また、有機機能層形成後に大気中に開放する必要がなくなるため、塵埃の付着が減少して歩留まりが向上する。結果として、有機EL表示装置の製造コストを大きく削減できると共に、寿命の長い有機EL表示装置を実現できる。

【0035】図示例では、有機機能層5が導電性無機材料層71に完全に覆われることになるため、酸素、水、製造工程で用いる有機溶媒などから有機機能層5を保護することができる。また、陰極6を段差被覆性の悪い方法で形成することにより、陰極6も導電性無機材料層71で完全に被覆することができるので、十分な保護が可能である。

【0036】なお、特開平6-52991号公報には、有機薄膜層の背面側に設けられた電極の少なくとも側面からこの電極が形成されている有機薄膜層の露出面全体にかけて、電極よりも仕事関数の小さい金属膜で被覆された有機電界発光素子が記載されている。電極とは異なる材質からなる金属膜で電極が被覆されている点では同公報記載の有機電界発光素子は本発明における有機EL表示装置と同様である。しかし、同公報には、前記金属膜をさらに特定の有機保護層で被覆する旨の記載はない。また、同公報には、前記金属膜を端子電極と直接接続する旨の記載はなく、同公報の実施例では、前記金属膜からリード線を延ばしている。また、同公報の実施例では、電極と金属膜とはいずれも蒸着法により形成されているので、上記本発明法とは異なる。

【0037】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL表示装置の構成例を、図1に示す。同図に示されるEL表示装置は、基板1上に、陽極2、絶縁層4、発光層を含む有機機能層5および陰極6をこの順で有し、さらに陰極6上に、導電性無機材料層71と有機保護層72とからなる保護層7を有する。また、基板1上には、端子電極3が設けら

れている。図示例の導電性無機材料層71は、陰極6と端子電極3とを接続する配線層として働いている。絶縁層4は、陽極2上の非発光部となる領域に形成される。陽極2において絶縁層4の右側に延びている領域は、陽極2と外部回路とを接続するための端子部21である。絶縁層4は、後に成膜される陰極6に陽極2が接触してしまうことを防ぐために設けられる。両電極が接触するということは、本来分離されるべき有機EL素子のカソードとアノードとが電氣的に短絡することを意味するので、絶縁層4を設ける必要がある。

【0038】以下、この有機EL表示装置の各部について、説明する。

【0039】基板

本発明の有機EL表示装置では、有機機能層5の基板1と反対側に保護層7を設けるので、有機機能層5による発光光を基板1を通して取り出す構成となる。したがって、基板にはガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明な材料を用いる。基板には、安価なソーダガラスを用いることができるが、この場合、基板全面をシリカコートすることが好ましい。シリカコートは、酸やアルカリに弱いソーダガラスを保護する役割を持ち、さらに基板の平坦性をよくする効果も示す。

【0040】なお、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を配置して、発光色を制御してもよい。

【0041】陽極

陽極の材質および厚さは、発光光の透過率が好ましくは80%以上となるように選択する。具体的には、例えば、錫ドーパ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドーパ酸化インジウム(IZO)、 SnO_2 、ドーパントをドーパしたポリピロールなどを陽極に用いることが好ましい。陽極の厚さは、10～500nm程度とすることが好ましい。

【0042】発光層を含む有機機能層

発光層は、正孔(ホール)および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子との再結合により励起子を生じさせる機能を有する。発光層には比較的電的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0043】有機機能層には、発光層のほかに正孔注入輸送層が含まれることが好ましい。正孔注入輸送層は、陽極からの正孔の注入を容易にする機能、正孔を輸送する機能および電子を妨げる機能を有する。このほか、必要に応じ、例えば発光層に用いる化合物の電子注入輸送機能がさほど高くないときなどには、発光層と陰極との間に電子注入輸送層を設ける構成とすることもできる。電子注入輸送層は、陰極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能および正孔を妨げる機能を有する。正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大させ、発光効率を改善する。

【0044】正孔注入輸送層は陽極と発光層との間に設けられ、電子注入輸送層は陰極と発光層との間に設けられる。

【0045】なお、正孔注入輸送層および電子注入輸送層はいずれも、注入機能を持つ層と輸送機能を持つ層とに分離して設けてもよい。

【0046】発光層の厚さ、正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に限定されない。これらの厚さは、形成方法によっても異なるが、通常、5～100nm程度とする。各層のキャリア移動度やキャリア密度(イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる)を考慮して各層の厚さを制御することにより、再結合領域・発光領域を自由に設計することができ、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御が可能である。

【0047】発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。蛍光性物質には、例えば、特開昭63-264692号公報等に開示されているようなトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体色素を用いることができる。これに加え、あるいはこれに替え、キナクリドン、クマリン、ルブレン、スチリル系色素、その他テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等を用いることもできる。発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。

【0048】電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。上述したように、電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合にはトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。

【0049】なお、電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて設ける場合には、電子注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して各層に用いることができる。このとき、陰極側から電子親和力の大きい化合物の層の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0050】正孔注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各

種有機化合物、例えば、テトラアリアルベンジジン化合物（テトラアリアルジアミンないしテトラフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等を用いることができる。これらの化合物は2種以上を併用してもよい。併用するときには、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0051】正孔注入輸送層を正孔注入層と正孔輸送層とに分けて設ける場合には、正孔注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陽極からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また、陽極表面に設けられる層には、均質な薄膜が形成可能な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、正孔注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークが発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、蒸着法により形成する場合には、厚さ1～10nm程度の薄い膜であっても均質かつピンホールフリーにすることができる。このため、イオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を正孔注入層に用いた場合でも、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。

【0052】有機機能層を構成する各層の形成には蒸着法やスパッタ法を用いればよいが、上述したように特に蒸着法により形成することが好ましい。

【0053】陰極

陰極は、仕事関数が4eV以下の金属（合金および金属間化合物を含む）から構成されることが好ましい。仕事関数が4eVを超えると、電子の注入効率が低下して、発光効率が低下する。

【0054】陰極形成に用いる材料としては、例えば、Li、Na、K等のアルカリ金属；Mg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属；La、Ce等の希土類金属；Al、In、Ag、Sn、Zn、Zr等が挙げられ、所望の仕事関数の陰極が得られるように、これらから少なくとも1種を選択すればよい。仕事関数が4eV以下の合金としては、例えばAg・Mg（Ag：1～20原子%）、Al・Li（Li：0.5～10原子%）、In・Mg（Mg：50～80原子%）、Al・Ca（Ca：5～20原子%）などが挙げられる。

【0055】陰極の形成には、スパッタ法を用いてもよいが、本発明では好ましくは蒸着法を用いる。

【0056】陰極の厚さは、電子注入が十分に行えるように適宜決定すればよいが、好ましくは50nm以上、より好ましくは100nm以上である。陰極の厚さの上限は特にないが、通常、陰極は500nmを超える厚さとする必要はない。

【0057】保護層

導電性無機材料層の構成材料は特に限定されず、導電性金属（合金および金属間化合物を含む）および導電性セラミックスから、上記したような配線層として必要な導電性が得られ、かつ有機保護層形成時に陰極および有機機能層を十分に保護できるような材料を適宜選択すればよい。このような導電性無機材料としては、Ag、Al、Au、Cr、Mo、Pt、TiおよびWのいずれか、Cu、Mo、Sc、SiおよびWの少なくとも1種とAlとの合金、またはTiN、ZnO、SnO₂もしくはIn₂O₃が好ましい。

【0058】導電性無機材料層の厚さは、好ましくは30nm～1μmであり、より好ましくは50nm～0.5μmである。導電性無機材料層が薄すぎると、導電性無機材料層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、導電性無機材料層が厚すぎると、導電性無機材料層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が高くなってしまう。

【0059】有機保護層は、塩素を含むフッ化炭素重合体から選択された少なくとも1種の重合体を蒸着源とする真空蒸着法により形成されたものであるか、前記少なくとも1種の重合体をターゲットとするスパッタ法により形成されたものであり、塩素を含むフッ素系有機高分子薄膜である。蒸着源またはターゲットとなる前記フッ化炭素重合体としては、塩素を含むフッ化炭素化合物の単独重合体およびその共重合体が好ましい。前記単独重合体および共重合体としては、クロロトリフルオロエチレン単独重合体、ジクロロジフルオロエチレン単独重合体、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体が好ましく、特に、クロロトリフルオロエチレン単独重合体が好ましい。なお、本発明では、これらの単独重合体や共重合体のほか、テトラフルオロエチレンとクロロトリフルオロエチレンまたはジクロロジフルオロエチレンとの共重合体なども用いることができる。前記各重合体の分子量は、好ましくは400以上、より好ましくは1000以上60万以下、さらに好ましくは1万以上50万以下である。なお、共重合体を用いる場合、共重合比は特に限定されないが、例えばクロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体では、クロロトリフルオロエチレン：ジクロロジフルオロエチレン＝2：1～10：1であることが好ましい。

【0060】蒸着またはスパッタにより形成された有機保護層は、蒸着源またはターゲットとほぼ同じ重合体から構成される。

【0061】有機保護層の厚さは、好ましくは10nm～100μmであり、より好ましくは50nm～10μmである。有機保護層が薄すぎると封止効果が不十分となり、厚すぎると応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が高くなってしまう。

【0062】なお、導電性無機材料層は、ターゲットや

蒸着源の異なる複数層から構成してもよく、有機保護層についても同様である。

【0063】保護層は、導電性無機材料層と有機保護層とのほかに、導電性無機材料層と有機保護層との間に非フッ素系有機材料層や非導電性無機材料層を含んでいてもよい。

【0064】導電性無機材料層および有機保護層は、蒸着法またはスパッタ法により形成する。スパッタ法を用いた場合、段差被覆性の良好な薄膜が形成できる。このため、陰極および有機機能層を完全に被覆することが容易となり、また、導電性無機材料層を配線層として利用することが容易となる。

【0065】なお、導電性無機材料層をTiNから構成する場合、Tiをターゲットとする反応性スパッタ法を利用することが好ましい。このときの反応性ガスには、N₂等を用いればよい。

【0066】端子電極
端子電極の構成材料は特に限定されず、例えばITO、TiN、Al等を用いられよい。ただし、陰極や有機保護層を形成した後、封止板等を接着剤により貼り合わせて封止する際に、接着剤として紫外線硬化型のものを用い、かつ基板側から紫外線を照射する場合には、端子電極を光透過率の高い材料から構成することが好ましい。この場合の電極材料としては、陽極の説明において挙げた各種材料が好ましい。通常は、陽極形成の際のパターニングにより、陽極と同時に端子電極を形成する。

【0067】絶縁層
SiO₂等の酸化ケイ素、窒化ケイ素などの無機系材料をスパッタや真空蒸着で成膜したもの、SOG（スピノ・オン・ガラス）で形成した酸化ケイ素層、フォトレジスト、ポリイミド、アクリル樹脂などの樹脂系材料の塗膜など、絶縁性を有するものであればいずれであってもよい。ただし、絶縁層の下側にはITO等からなる陽極が存在するので、絶縁層形状にパターニングする際に陽極へダメージを与えないようなパターニングが可能な材料を用いることが好ましい。

【0068】絶縁層の厚さは特に限定されず、必要な絶縁性が得られるように材料に応じて適宜決定すればよいが、無機系材料を用いる場合には製造コストの面から薄いほうが望ましい。

【0069】封止
有機保護層形成後、封止板を接着して、端子電極3の少なくとも一部を除く領域を基板1と封止板との間に密封する構造とすることが好ましい。これにより、湿気の侵入を防ぐことができ、機械的強度も高くなる。封止板の接着には、例えば、光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等を用いられよい。封止板には、ガラス、セラミックス、金属、樹脂等を用いられよい。

【0070】本発明の有機EL表示装置は、以上で説明

した孤立型のものに限らず、単純マトリクス型や薄膜トランジスタ（TFT）型などの多面素構造のものにも適用できる。

【0071】本発明の有機EL表示装置は、通常、直流駆動されるが、交流駆動またはパルス駆動する構成としてもよい。印加電圧は、通常、5～20V程度とされる。

【0072】陽極、有機機能層、陰極は、形成の際にマスクを用いたり、形成後にエッチング等により形状加工したりすることによってパターニングでき、これにより所望の発光パターンを得ることができる。

【0073】製造方法の詳細

図2および図3により、本発明の製造方法を模式的に説明する。図2の（a）～（f）は、製造工程において有機EL表示装置を基板1表面側から見た平面図であり、図3の（a）～（f）は、それぞれ図2に示すA-A線～F-F線における断面図である。ただし、この断面図には断面の端面だけを表示してある。なお、以降に説明する断面図についても同様である。

【0074】まず、各図の（a）に示すように、基板1上に陽極2および端子電極3を形成する。ここでは陽極2を形成する際のマスクがない陽極2形成後のエッチングにより、陽極2と同時に端子電極3を形成しているが、陽極2とは別の導電層を形成して端子電極3としてもよい。

【0075】次に、各図の（b）に示すように、陽極2上の非発光部となる領域に絶縁層4を形成する。

【0076】次いで、各図の（c）に示すように、マスク8に基板1を装着する。図示するように、マスク8は、開口の大きさの異なる遮蔽部81と基部82とから構成される。小さな開口を有する遮蔽部81は、成膜される材料が飛来してくる側（図示例では下側）に存在し、成膜材料の遮蔽を担う。一方、小さな開口を有する基部82は、基板1側に存在し、遮蔽部81と基板1との距離を一定に保つ。成膜材料の回り込みの幅は、「遮蔽部81と基板1との距離」と「成膜方法」とで決まる。有機機能層5をほぼマスクの開口パターンどおりに成膜し、かつ導電性無機材料層62の回り込みを十分に確保するためには、遮蔽部81裏面（基板1側の面）と基板1表面との距離を、0.1～5mmとすることが好ましく、0.3～1.5mmとすることがより好ましい。ただし、自動搬送装置が基板1を取り回し難くならないように、基板1の厚さとマスク8の厚さとの合計（基板1裏面からマスク8表面までの距離）を5mm以下とすることが好ましく、3mm以下とすることがより好ましい。なお、マスク8としては、通常、樹脂からなるプラスチックマスクや、SUS、Ti、Al等の金属からなるメタルマスクを用いる。

【0077】一般的な真空蒸着法を用いた場合には、基板1に飛来する蒸着物質は遮蔽部81により遮蔽され、

概ね遮蔽部 8 1 の開口部分と同じサイズのパターンの蒸着膜が形成される。すなわち、一般的な真空蒸着法は段差被覆性が悪く、蒸着物質の回り込みはほとんどない。したがって、真空蒸着法により有機機能層を形成すれば、マスク 8 の遮蔽部 8 1 の開口に応じたパターンの有機機能層 5 が形成される。

【0078】有機機能層 5 形成後、図 3 の (d) および (e) に示すように、マスク 8 を交換せず、かつ真空を破らずに、続いて陰極 6 を形成し、さらに、導電性無機材料層 7 1 を形成する。陰極 6 は、その表面に形成される導電性無機材料層 7 1 によって完全に被覆されるように、段差被覆性の悪い真空蒸着法により形成することが好ましい。このような方法により形成された陰極 6 は、図 3 の (d) に示されるように、有機機能層 5 とほぼ同じパターンとなる。陰極 6 形成後、真空蒸着法よりも回り込みのよい方法、具体的には段差被覆性のよい方法により、導電性無機材料層 7 1 を形成する。このような方法により形成された導電性無機材料層 7 1 は、図 3 の (e) に示すように、有機機能層 5 および陰極 6 の形成パターンを越えてマスク 8 の基部 8 2 側に回り込み、端子電極 3 と接続されることになる。導電性無機材料層 7 1 構成材料には、陰極 6 構成材料よりも安定な金属を用いるので、陰極 6 と端子電極 3 との接続は、安定な金属によりなされることになる。なお、陰極 6 および導電性無機材料層 7 1 はいずれも、組成の異なる複数の層から構成されていてもよい。

【0079】図示例では、マスク 8 の遮蔽部 8 1 全域が基板 1 と離れているため、有機機能層 5 および陰極 6 が導電性無機材料層 7 1 に完全に覆われることになる。このため、良好な保護効果が得られる。ただし、導電性無機材料層 7 1 を端子電極 3 に接続するためには、遮蔽部 8 1 の開口近傍全域において基板 1 との間に空間を設ける必要はなく、遮蔽部 8 1 と端子電極 3 の少なくとも一部との間に空間を設けるだけでよい。

【0080】有機保護層 7 2 も、マスク 8 を外さない状態で形成する。有機保護層 7 2 の形成方法は特に限定されず、スパッタ法や蒸着法等のいずれの方法で形成してもよいが、保護効果を高くするためには、好ましくは段差被覆性が良好な方法で形成し、各図の (f) に示すように、導電性無機材料層 7 1 を完全に被覆した状態とする。

【0081】有機保護層 7 2 形成後、マスク 8 をはずし、図 1 に示す構成の有機 E L 表示装置を得る。

【0082】以上では、導電性無機材料層 7 1 だけを配線層とする構成について説明したが、陰極 6 も回り込みのよい方法で形成し、配線層の一部としてもよい。この場合でも、陰極 6 の表面は導電性無機材料層 7 1 により覆われるので、上記例と同様にマスク 8 の交換が不要となる効果に加え、有機機能層 5 および陰極 6 を保護する効果が得られる。ただし、前述したように、端子電極と

の接続部が陰極と導電性無機材料層との積層体である、導電性無機材料層に傷が付いた場合に陰極が露出し、腐食しやすくなるため、接続部は導電性無機材料層だけから構成することが好ましい。

【0083】図 2 および図 3 では、開口サイズが異なる 2 枚の部材を貼り合わせたマスク 8 を例に挙げたが、この構成のマスクに限らず、開口が基板側よりも基板と反対側のほうが大きいマスクであれば、どのような構造のものであってもよい。このようなマスクとしては、開口を形成する遮蔽部の内周側面に段差ないし傾斜を設けたマスクが挙げられる。具体的には、図 2、図 3 に示すマスク 8 のほか、例えば図 4 に示すようなマスク 8 を用いてもよい。図 4 (a) に示すマスク 8 は、外形形状は図 3 に示すマスク 8 と同様であるが、1 枚の板状体を形状加工することにより遮蔽部 8 1 と基部 8 2 とを設けたものである。また、図 4 (b) は、1 枚のマスク 8 の開口部内周側面を、基板 1 側の開口が大きくなるようにテーパ状に加工したものである。

【0084】上述した段差被覆性の良好な方法により形成された導電性無機材料層は、その端部の勾配が、通常、0.1 以下と極めて小さいものとなる。なお、図 5 (a) に示すように、導電性無機材料層 7 1 端部の勾配は、水平方向位置の変化量 h に対する垂直方向位置の変化量 v の比 v/h で表される。これに対し、導電性無機材料層の形成に有機機能層形成に用いた方法と同様な段差被覆性の悪い方法、例えば通常の蒸着法を用いた場合には、 v/h は、通常、0.5 以上と大きくなる。したがって、導電性無機材料層端部の勾配およびその勾配の始まる位置を調べることにより、有機機能層形成工程と導電性無機材料層形成工程との間でのマスク交換の有無を判断することができる。

【0085】上記説明において段差被覆性の良好な方法として挙げたスパッタ法では、スパッタガスの圧力が高ければ、ターゲットから飛散した粒子がスパッタガスと衝突して散乱される頻度が高くなるため、段差被覆性が向上する。ターゲットから飛散した粒子が基板に到達するまでに少なくとも平均して 1 回はスパッタガス原子と衝突するように、言い換えると飛散粒子の平均自由行程がターゲットと基板との間の距離よりも短くなるようにスパッタガス圧力を選択することが好ましい。一方、スパッタガスの圧力が高すぎると、ターゲットから飛散した粒子が散乱されすぎ、また、ターゲットに印加される電圧が低下してしまうため、成膜速度が低くなってしまふ。したがって、スパッタガスの圧力は、段差被覆性と成膜速度とを考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ Torr とし、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ Torr とする。なお、スパッタガスには、通常、Ar が用いられる。したがって、成膜にスパッタ法を用いたことは、層中の Ar 量を測定することにより確認できる。スパッタ法により形成された層中の

Ar含有量は、通常、0.01～15原子%程度である。一方、蒸着法を用いた場合には、層中にはArが実質的に含有されない。

【0086】段差被覆性の良好な方法としては、スパッタ法のほか、プラズマCVD法や光CVD法などが挙げられ、本発明ではこれらの方法を用いてもよい。また、真空蒸着法において、蒸着雰囲気中にAr等の不活性ガスを導入すれば、段差被覆性を向上させることができるので、導電性無機材料層の形成に利用することができる。ただし、生産性および均一性が最も高くなることから、スパッタ法を用いることが最も好ましい。

【0087】また、このように、真空蒸着法でも蒸着時の雰囲気圧力が高いと段差被覆性が良好となってしまうので、段差被覆性を悪くする必要がある場合には、蒸着時の圧力を好ましくは 1×10^{-6} Torr以下、より好ましくは 1×10^{-6} Torr以下とする。

【0088】陽極2の側端面は、基板1に垂直ではなく勾配をもつことが好ましい。これは、陽極2の側端面において、後に蒸着法などにより形成される薄膜の被覆性が悪くなることを防ぎ、歩留まりと寿命とを向上させるためである。図5(b)において陽極2の側端面と基板1表面とのなす角度 θ （以後、テーパ角という）は、 60° 以下であることが好ましい。テーパ角の小さな段差を造り込むこと自体は、ウェットエッチング、ドライエッチングのいずれの方法でも可能である。例えばウェットエッチングでは等方的にエッチングが進むため、オーバーエッチング時間を多く取りすぎなければテーパ角を自然に 60° 程度以下とでき、 45° 以下とすることも容易である。また、ドライエッチング法でも、レジストのドライエッチングによる後退を利用する方法、すなわちレジストのテーパ角を転写するようにドライエッチングガスやRF投入電力、ガス圧力などのエッチング条件を選べば、 $20 \sim 30^\circ$ のテーパ角は容易に得ることができる。このときのドライエッチングガスとしては、塩化水素、ヨウ化水素等のハロゲン化水素ガスや、臭素ガス、あるいはメタノールなどが使われる。

【0089】

【実施例】

実施例1

表1に示すEL表示装置サンプルを、以下に示す手順で作製した。

【0090】サンプルNo.1（本発明例）

ガラス基板上に、RFスパッタ法により、ITOからなる透明な陽極を形成した。スパッタレートは 1.0 nm/min とし、陽極の厚さは 200 nm とした。陽極をパターニングした後、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、陽極表面をUV/ O_3 洗浄した。

【0091】次いで、陽極を形成した基板を真空蒸着装置の真空槽内の基板ホルダーに固定した後、真空槽内を

1×10^{-6} Torr以下まで減圧した。この減圧状態を保ったまま、4, 4', 4''-トリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）フェニルアミン（MTDATA）を蒸着源として、蒸着速度 0.2 nm/sec で 40 nm の厚さに蒸着し、正孔注入層とした。そしてこの上に、減圧状態を保ったまま、N, N, N', N'-テトラキス（3-ピフェニル）-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル（TPD）を蒸着速度 0.2 nm/sec で 35 nm の厚さに蒸着し、正孔輸送層とした。

【0092】続いて、減圧を保ったまま、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下、Alq₃）を蒸着源として、蒸着速度 0.2 nm/sec で 50 nm の厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0093】次に、減圧状態を保ったまま、Mg・Ag合金（重量比10:1）を蒸着速度 0.2 nm/sec で 200 nm の厚さに蒸着した。蒸着時の圧力は、 1×10^{-6} Torrとした。なお、Mg・Ag合金の仕事関数は 3.8 eV であった。

【0094】次いで、Alをターゲットとしたスパッタ法により、導電性無機材料層を形成した。スパッタガス（Ar）の圧力は 4×10^{-3} Torrとした。スパッタ速度は 1.0 nm/s とし、導電性無機材料層の厚さは 200 nm とした。

【0095】次に、導電性無機材料層上に、クロロトリフルオロエチレン単独重合体を蒸着源とする蒸着法により、有機保護層を形成した。蒸着時の圧力は、 1×10^{-4} Torrとした。蒸着速度は 0.5 nm/sec とし、有機保護層の厚さは 500 nm とした。

【0096】サンプルNo.2（本発明例）

導電性無機材料層をTiNから構成したほかはサンプルNo.1と同様にして作製した。TiNは反応性スパッタ法により形成した。

【0097】サンプルNo.3（比較例）

導電性無機材料層を設けなかったほかはサンプルNo.1と同様にして作製した。

【0098】サンプルNo.4（比較例）

有機保護層を設けなかったほかはサンプルNo.1と同様にして作製した。

【0099】 22°C 、 $50\% \text{ RH}$ の雰囲気中において、上記各サンプルに直流電圧を印加して 10 mA/cm^2 の一定電流密度で連続駆動させ、初期輝度および駆動電圧を測定した。なお、各サンプルの発光光は、緑色（発光極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ ）であった。

【0100】また、各サンプルの寿命を、以下に示す基準で評価した。

○：連続駆動 1000 時間後に、直径 $100 \mu\text{m}$ 以上のダークスポットが発生していなかった。

×：連続駆動 1000 時間後に、直径 $100 \mu\text{m}$ 以上のダークスポットが発生していた。

××：連続駆動 100 時間後に、直径 $100 \mu\text{m}$ 以上の

ダークスポットが発生していた。

【0101】これらの結果を、表1に示す。

【0102】

【表1】

サンプル No.	導電性無機 材料層	有機保護層	初期輝度 (cd/m ²)	駆動電圧 (V)	寿命
1	Al	クロロトリフルオロエ チレン単独重合体	490	8.0	○
2	TiN	クロロトリフルオロエ チレン単独重合体	480	7.9	○
3(比較例)	-	クロロトリフルオロエ チレン単独重合体	410	9.1	××
4(比較例)	Al	-	480	8.1	×

【0103】表1に示される結果から、本発明の効果は明らかである。すなわち、導電性無機材料層を設けなかった比較例サンプルは、本発明例サンプルに対し、初期輝度の低下および駆動電圧の上昇が認められ、ダークスポットが極めて短時間で発生し、成長してしまっている。また、有機保護層を設けなかった比較例サンプルでは、本発明例サンプルに対し、ダークスポットが短時間で発生し、成長してしまっており、導電性無機材料層単独では十分な封止効果が得られないことがわかる。なお、比較例サンプルでは、本発明例サンプルに比べ輝度半減寿命も短かった。

【0104】実施例2

図6(a)に示すような、画素サイズが0.4mm×0.6mmのドットで構成された5ドット×8ドットのキャラクター表示領域が2行×16列あるタイプのドットマトリクス・ディスプレイを製造した例を示す。図6(a)には、キャラクター表示領域の拡大図、陽極2の端子部21の拡大図および導電性無機材料層71と接続される端子電極3の拡大図も示してある。図6の(b)および(c)は、製造工程におけるマスク8の開口の位置を示すものであり、(b)は平面図、(c)は、(b)のC-C線における一部省略断面図である。ただし、(c)は、有機機能層形成前の状態を示す。

【0105】図7および図8は製造工程の説明図であり、分かりやすくするために、図6の領域Aの一部を拡大して示している。基板1表面側から見た平面図を図7の(a-1)～(d-1)および図8の(a-1)～(a-2)に示し、図7のA-A線～D-D線および図8のA-A線、B2-B2線、B3-B3線における断面図を、それぞれ図7の(a-2)～(d-2)および図8の(a-2)、(b-2)、(b-3)に示す。

【0106】基板1は、安価なソーダガラスの全面にシリカコートしたものをを用いた。これは酸やアルカリに弱いソーダガラスを保護するためと、ガラス表面の平坦性をよくするためである。

【0107】次に、陽極2および端子電極3を形成するために、ITOからなる厚さ1000Åの透明導電層をスパッタ法により形成した。この透明導電層上にフォトリソグラフィによりレジストパターンを形成した後、

不要部分をエッチングして除去し、次いでレジストを剥離して、図7の(a-1)および(a-2)に示すように陽極2および端子電極3とした。陽極2および端子電極3の側端面のテーパ角(図5(b)に示す角度θ)は、45°とした。このテーパ角を有する側端面は、HCl、HNO₃および水の混合液からなるエッチング液で2分間エッチングすることにより形成した。

【0108】次に、図7の(b-1)および(b-2)に示すように、陽極2および端子電極3を覆う絶縁層4を基板1全面に形成した。絶縁層4にはポリイミドを用いた。ポリイミドは非感光性の材料を選び、5%程度の濃度にNMP(N-methyl pyrrolidone)で希釈したものをスピンコート法で塗布し、150℃で30分間、さらに300℃で1時間ベークした。

【0109】次いで、画素間を分離するための構造を作製するために、図7の(c-1)および(c-2)に示すように、厚さ1μmのAl層91および厚さ0.2μmのCr層92を続けて形成した。

【0110】引き続き、ポジレジストを塗布し、所望のフォト・パターンを形成するために露光し、現像した。さらにCr層92を硝酸セリウムアンモニウム溶液でエッチングし、Al層91をリン酸、硝酸、酢酸の混合液でエッチングした。このとき、Al層91が十分にオーバーエッチングされるような時間だけエッチング液に浸漬したところ、最初のフォト・パターンに対し片側約2μmAlパターンが小さくなり、図7の(d-1)および(d-2)に示すような笠型の構造体(オーバーハング体)9が得られた。

【0111】さらに、フォトリソグラフィによって、実際の発光部となる陽極2と端子電極3とを露出させるための開口を有するパターンを作り、酸素プラズマにより絶縁層4をエッチングした後、レジストを剥離し、図8の(a-1)および(a-2)に示す構造とした。

【0112】次に、図8の(b-1)、(b-2)および(b-3)に示すように、マスク8を基板1に設置した。このマスク8は、開口の異なるメタルマスク(SUS304製)を貼り合わせたものであり、基板1側に存在する基部82の厚さは1mm、遮蔽部81の厚さは0.1mmである。なお、マスク開口部における基部82に対

する遮蔽部 8 1 のオーバーハング量は、2mmである。

【0113】次いで、図 8 の (c) に示すように、有機機能層 5 と、陰極 6 と、保護層 7 (導電性無機材料層 7 1 および有機保護層 7 2) とを連続して形成した。なお、有機保護層 7 2 の形成が終了するまで真空を破らず、マスク 8 の交換も行わなかった。

【0114】有機機能層 5 は、正孔注入層、正孔輸送層および電子注入輸送・発光層から構成した。これら各層は、実施例 1 と同様にして形成した。

【0115】陰極 6 は厚さ 2000Å とし、Mg・Ag 合金 (重量比 10:1) を蒸着することにより形成した。蒸着時の圧力は、 1×10^{-8} Torr とした。

【0116】導電性無機材料層 7 1 は厚さ 0.3 μm とし、Al をターゲットとするスパッタ法により形成した。スパッタガス (Ar) の圧力は 4×10^{-3} Torr とした。図 5 (a) に示す導電性無機材料層 7 1 端部の勾配 v/h は、0.05 であった。導電性無機材料層 7 1 中の Ar 量は、約 3 原子% であった。なお、陰極 6 中の Ar 量は、検出限界以下であった。

【0117】有機保護層 7 2 は、実施例 1 のサンプル N o. 1 と同様にして形成した。

【0118】最後に、成膜装置から取り出し後にマスク 8 を外し、全体を外気から遮断するための封止を行い、端子電極 3 と外部回路とを接続して、ドットマトリクス・ディスプレイを完成させた。

【0119】このディスプレイでは、実施例 1 の本発明サンプルと同様に、初期輝度の低下および駆動電圧の上昇は認められなかった。また、ダークスポットおよび輝度半減寿命についても、実施例 1 の本発明サンプルと同等であった。

【0120】実施例 3

1 画素のサイズが $330 \mu\text{m} \times 110 \mu\text{m}$ で、画素数が $320 \times 240 \times \text{RGB}$ ドットのカラー・ディスプレイを製造した例を示す。カラーになったことと、より精細になったこととを除けば、基本的に実施例 2 と大きく異なる点はない。

【0121】まず、液晶ディスプレイのカラー化手法としても最も一般的な顔料分散型のカラーフィルターを形成した。1.5~2.5 μm 程度のフィルター膜厚になるように各色のフィルター液を塗布し、パターニングした。カラーフィルターの形成工程は、赤を例にとると、次のように行った。赤色用カラーフィルター液を 1000 rpm で 5 秒スピコートし、100℃で 3 分プリベークした。露光機でフォトマスクを位置合わせし、20mW の紫外光を 30 秒間照射した後、濃度約 0.1% の TMAH 水溶液で現像した。現像時間は約 1 分間であった。次いで、この後に塗布する他の色のカラーフィルター液に溶解しないように 220℃で 1 時間キュアし、赤色カラーフィルターパターンを完成させた。他の色 (緑、青) のカラーフィルターは、材料 (顔料) が異なるため

に上記の赤色カラーフィルター形成条件とは若干異なるものの、ほぼ同様の工程を順次行うことにより形成した。ここでは、製造が比較的容易であるため、カラーフィルターだけを用いた例を挙げたが、蛍光変換フィルターを用いて緑、赤は色変換を行うことで出力させて、より高輝度発光にしてもよい。また、カラーフィルターと蛍光変換フィルターとを積層し、輝度低下の防止と色純度の向上とを両立させることも可能である。

【0122】次いで、図 9 (a) に示すように、カラーフィルターパターン (図中の R、G、B) の上から基板 1 全面にオーバーコート材を塗布し、露光後、220℃で 1 時間キュアすることによりオーバーコート層 11 を形成し、透明導電層を形成する面の平坦性を向上させた。

【0123】次に、オーバーコート層 11 表面に ITO からなる厚さ 1000Å の透明導電膜をスパッタ法により形成し、フォトリソグラフィーでレジストパターンを形成した後にエッチングし、最後にレジストを剥離した。こうして、図 9 (b) に示すように ITO からなるカラムラインを形成し、陽極 2 とした。このとき同時に端子電極 3 のパターンも形成されている。陽極 2 および端子電極 3 の側端面のテーパ角 (図 5 (b) に示す角度 θ) は、45° とした。このテーパ角を有する側端面は、HCl、HNO₃ および水の混合液からなるエッチング液で 2 分間エッチングすることにより形成した。

【0124】次に、陽極 2 上に、SiO₂ をターゲットとするスパッタ法により厚さ 0.2 μm の絶縁層 4 を形成し、さらに、スパッタ法により厚さ 1 μm の Al 層 9 1 および厚さ 0.2 μm の Cr 層 9 2 を形成し、図 9 (c) に示す構造とした。

【0125】次いで、実施例 2 と同様に Cr 層 9 2 と Al 層 9 1 とをエッチングした。続いて、フォトリソグラフィーにより陽極 2 の表面を露出させるためのパターンを形成した後、絶縁層 4 をエッチングして発光領域と端子電極 3 とを露出させ、最後にレジストを除去した。なお、絶縁層 4 のエッチングには、フッ酸とフッ化アンモニウム水溶液とを 1:20 の比率で混合したエッチング液を用いた。

【0126】次に、図 9 (d) に示すように、実施例 2 で用いたマスク 8 と同様なマスク 8 を基板 1 に設置した後、成膜装置に導入し、有機機能層 5 と、陰極 6 と、保護層 7 (導電性無機材料層 7 1 および有機保護層 7 2) とを連続して形成し、図 9 (e) に示す構造とした。なお、有機保護層 7 2 の形成が終了するまで真空を破らず、マスク 8 の交換も行わなかった。

【0127】有機機能層 5 は、厚さ 100Å の正孔注入層と、厚さ 500Å の正孔輸送層兼黄色発光層と、厚さ 500Å の青色発光層と、厚さ 100Å の電子輸送層とから構成し、白色発光するように材料を選択した。正孔注入層は、ポリ (チオフェン-2,5-ジイル) を蒸着す

ることにより形成した。正孔輸送層兼黄色発光層は、TPDにルブレンを1重量%の割合でドープしたものを共蒸着することにより形成した。ルブレンの濃度は0.1~10重量%程度が好ましく、この濃度で高効率で発光する。濃度は発光色の色バランスより決定すればよく、この後に成膜する青色発光層の光強度と波長スペクトルとにより左右される。青色発光層は、4,4'-ビス〔(1,2,2-トリフェニル)エチニル〕ビフェニルを蒸着することにより形成した。電子輸送層は、Alq₃を蒸着することにより形成した。

【0128】陰極6は厚さ2000Åとし、Mg・Ag合金(重量比10:1)を蒸着することにより形成した。蒸着時の圧力は、 1×10^{-6} Torrとした。

【0129】導電性無機材料層71は厚さ0.3μmとし、Alをターゲットとするスパッタ法により形成した。スパッタガスの圧力は 4×10^{-3} Torrとした。図5(a)に示す導電性無機材料層71端部の勾配 v/h は、0.05であった。導電性無機材料層71中のAr量は、約3原子%であった。なお、陰極6中のAr量は、検出限界以下であった。

【0130】有機保護層72は、実施例1のサンプルNo.1と同様にして形成した。

【0131】以上のようにして、単純マトリクス型有機ELカラー・ディスプレイを完成させた。

【0132】このカラー・ディスプレイでは、実施例1の本発明サンプルと同様に、初期輝度の低下および駆動電圧の上昇は認められなかった。また、ダークスポットおよび輝度半減寿命についても、実施例1の本発明サンプルと同等であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL表示装置の構成例を示す断面図である。

【図2】(a)~(f)は有機EL表示装置の製造工程を説明するための平面図である。

【図3】(a)~(f)は有機EL表示装置の製造工程を説明するための断面図である。

【図4】(a)および(b)は図2および図3のマスク

8とは異なる構造のマスク8を説明するための断面図である。

【図5】(a)は導電性無機材料層71の端部の勾配を説明するための断面図であり、(b)は陽極2の端部の勾配を説明するための断面図である。

【図6】(a)はドットマトリクス・ディスプレイの平面図であり、(b)は(a)のドットマトリクス・ディスプレイの製造工程におけるマスク8の開口の位置を示す平面図であり、(c)は(b)の断面図である。

【図7】(a-1)~(d-1)はドットマトリクス・ディスプレイの製造工程を説明するための平面図であり、(a-2)~(d-2)は(a-1)~(d-1)の断面図である。

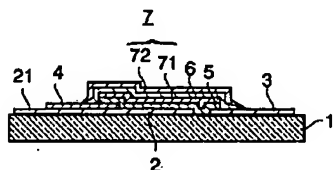
【図8】(a-1)、(b-1)はドットマトリクス・ディスプレイの製造工程を説明するための平面図であり、(a-2)、(b-2)、(b-3)および(c)は断面図である。

【図9】(a)~(e)はカラー・ディスプレイの製造工程を説明するための断面図である。

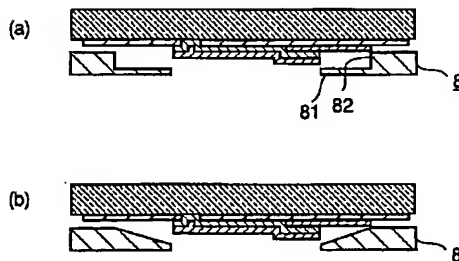
【符号の説明】

- 1 基板
- 11 オーバーコート層
- 2 陽極
- 21 端子部
- 3 端子電極
- 4 絶縁層
- 5 有機機能層
- 6 陰極
- 7 保護層
- 71 導電性無機材料層
- 72 有機保護層
- 8 マスク
- 81 遮蔽部
- 82 基部
- 9 笠型の構造体
- 91 Al層
- 92 Cr層

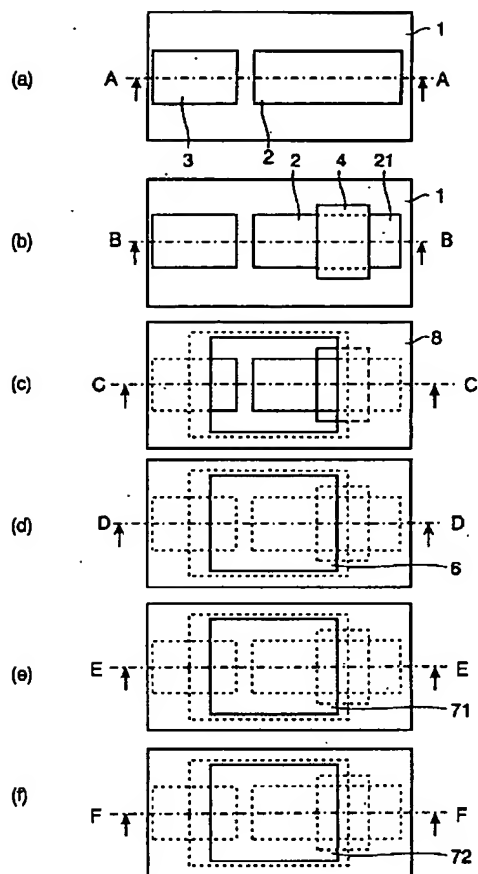
【図1】



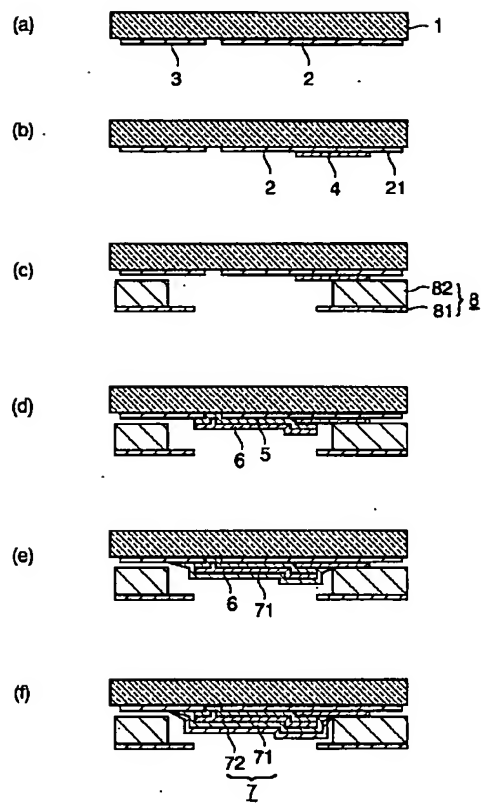
【図4】



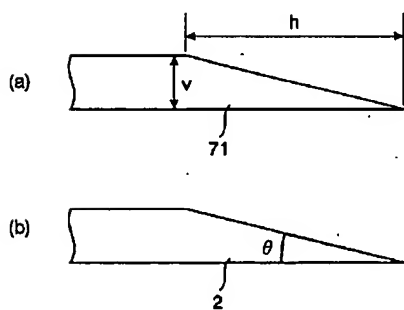
【図2】



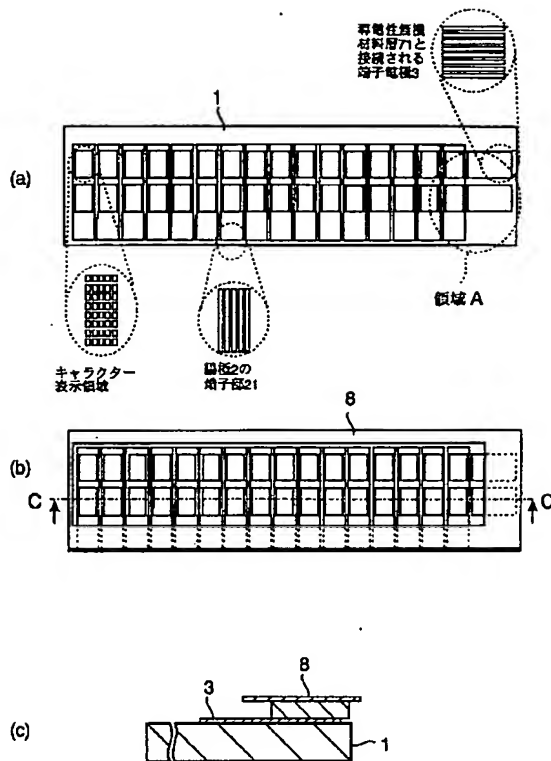
【図3】



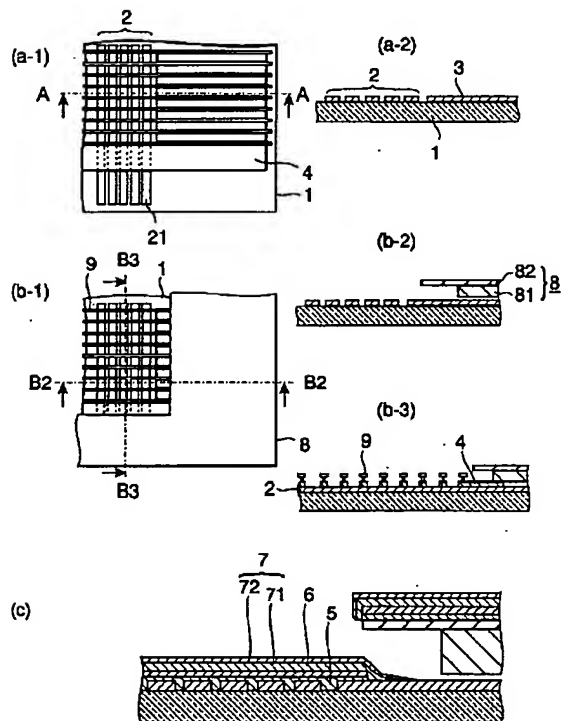
【図5】



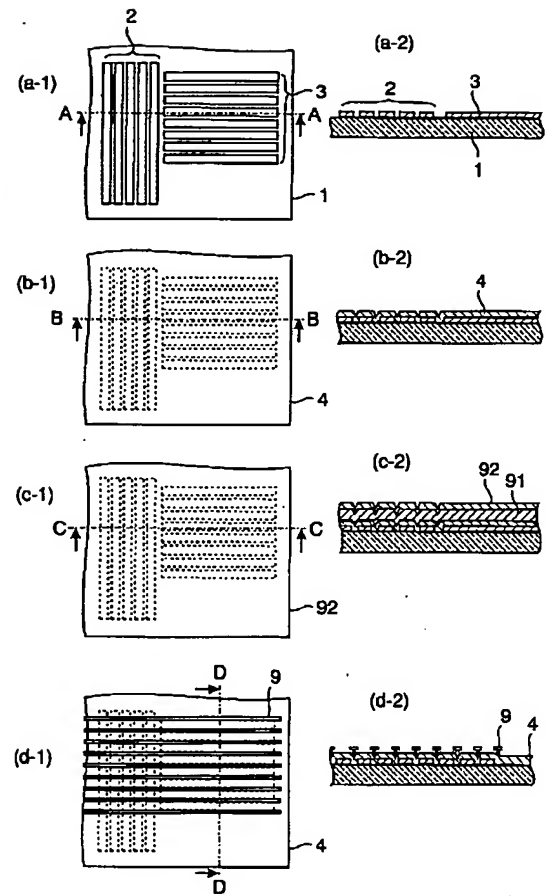
【図6】



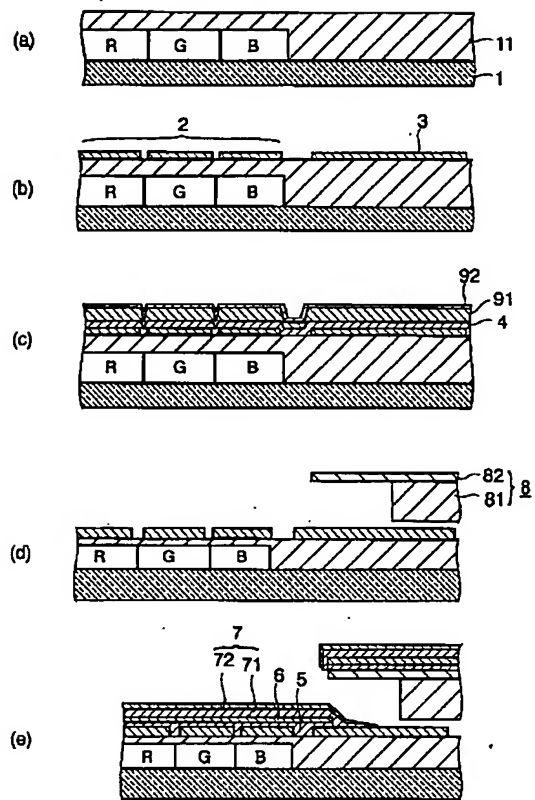
【図8】



【図7】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 満成

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケー株式会社内